



**KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH GmbH**

Zentralabteilung für Chemische Analysen

**Analytische Chemie  
in der  
Volksrepublik China**

von

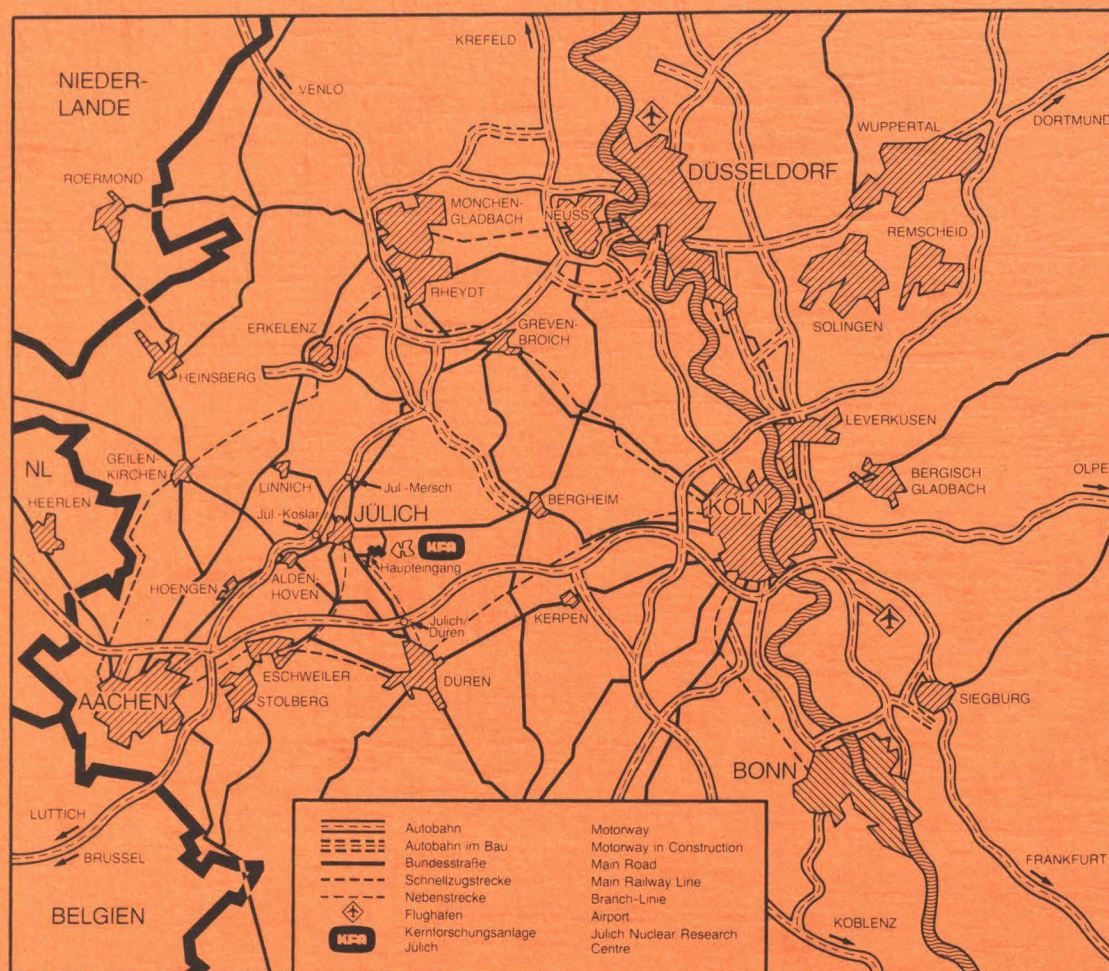
Shu-Chuang Liang

**Jül - Spez - 186**

**Dezember 1982**

ISSN 0343-7639





Als Manuskript gedruckt

**Spezielle Berichte der Kernforschungsanlage Jülich – Nr. 186**  
 Zentralabteilung für Chemische Analysen Jül - Spez - 186

Zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich GmbH  
 Postfach 1913 · D-5170 Jülich (Bundesrepublik Deutschland)  
 Telefon: 02461/610 · Telex: 833556 kfa d



# **Analytische Chemie in der Volksrepublik China**

von

Shu-Chuang Liang

Chinesische Akademie der Wissenschaften,  
Institut für Chemie,  
Abteilung Analytische Chemie,  
Peking,  
Volksrepublik China

z.Z. Gast in der  
Zentralabteilung für Chemische Analysen  
der Kernforschungsanlage Jülich  
D-5170 Jülich  
Bundesrepublik Deutschland

## Inhalt

## Vorwort

### Teil A: Analytische Chemie in der Volksrepublik China

1. Erziehungssystem
2. Ausbildungssystem in Analytischer Chemie
3. Analytische Chemie an den Universitäten
4. Chinesische Akademie der Wissenschaften
5. Universitäten
6. Chinesische Analytiker und ihre Arbeitsgebiete
7. Analytische Forschungsaktivitäten
8. Chinesische Chemie-Zeitschriften
9. Schnellanalysen zur Prozeßkontrolle
10. Umweltforschung
11. Chemikalienproduktion
12. Produktion von Analysengeräten
13. Chinesische Chemische Gesellschaft
14. Literatur über Analytische Chemie in China

### Teil B: Untersuchungen über die Anwendung Organischer Reagenzien in der Chemischen Analyse.

Oberblick über die Arbeiten von Shu-Chuang Liang

1. Allgemeines
  - 1.1 Empfindlichkeit
  - 1.2 Thermoanalyse
  - 1.3 Maskierung und Störungen
  - 1.4 Zusammensetzung einiger analytisch wichtiger Verbindungen
2. Extraktion mit organischen Lösungsmitteln
3. Gravimetrie
4. Titrimetrie
5. Kolorimetrie und Spektralphotometrie
6. Dank
7. Literatur

## Vorwort

Professor Dr. Shu-Chuan Liang ist Mitglied der Chinesischen Akademie der Wissenschaften. Er hat dort seit 1956 die Abteilung Analytische Chemie im Institut für Chemie in Peking aufgebaut und mit zehnjähriger Unterbrechung bis 1981 geleitet. Er ist einer der angesehensten Analytiker Chinas und zur Zeit als Gastwissenschaftler der Alexander-von-Humboldt-Stiftung e.V. in der Zentralabteilung für Chemische Analysen der KFA in Jülich tätig.

Professor Liang wurde im Jahre 1912 in Canton geboren und hat von 1935 bis 1937 als Humboldt-Stipendiat an der Universität München bei Otto Hönigschmid mit einer Arbeit über die Atomgewichtsbestimmung des Eisens promoviert. Nach einem Semester im Analytischen Institut der Universität Wien bei Professor Dr. F. Hecht war er von 1938 bis 39 außerordentlicher Professor für Analytische Chemie an der Universität in Chengtu und von 1939 bis 47 ordentlicher Professor an der Universität in Chungking. Nach dem Regierungswechsel ging er 1949 zur Chinesischen Akademie der Wissenschaften nach Shanghai und wurde 1955 Wissenschaftliches Mitglied der Academia Sinica in Peking, um im Institut für Chemie seine Abteilung für Analytische Chemie aufzubauen. 1955 bis 1965 war er außerdem Hauptschriftleiter der Acta Chimica Sinica in Peking, gegenwärtig ist er Mitherausgeber der Oceanologia et Limnologia Sinica (seit 1964) sowie der Chinesischen Zeitschrift für Analytische Chemie (seit 1978). Von 1966 bis 1976 war seine wissenschaftliche Tätigkeit durch die "Große Kulturrevolution" unterbrochen. Während dieser Zeit arbeitete er die ersten fünf Jahre in der Landwirtschaft, den Rest als Hilfskraft in einem Institut, wo er ausländische Literaturstellen für junge Revolutionäre heraussuchte. Diese zehnjährige Lücke in der Schaffensperiode findet ihren Niederschlag auch in der Veröffentlichungsliste, deren etwa siebzig Zitate vor dem Jahre 1966 liegen. Erst jetzt sind wieder zahlreiche Arbeiten im Druck und in Vorbereitung.

Als Stipendiat des Deutschen Akademischen Austauschdienstes (DAAD) weilte Professor Liang 1979 zwei Monate im Laboratorium für Reinststoffe des Max-Planck-Institutes für Metallforschung in Schwäbisch-Gmünd. Zur Zeit informiert er sich in der Zentralabteilung für Chemische Analysen der KFA über moderne Analysemethoden. Während dieses Aufenthaltes feierte Professor Liang am 17. September 1982 seinen siebzigsten Geburtstag. Aus diesem Anlaß hatte ihn die Alexander-von-Humboldt-Stiftung in das Fichtelgebirge eingeladen und in Wunsiedel einen Empfang gegeben.

Unsere Glückwünsche zum siebzigsten Geburtstag gelten einem lieben Analytikerkollegen, der nach seiner Doktorarbeit vor fünf- undvierzig Jahren als Humboldt-Stipendiat an der Universität München ein erfolgreiches und wechselvolles Wissenschaftlerleben in einem anderen Erdteil gelebt hat und nun wieder kurzzeitig nach Deutschland zur Fortbildung zurückgekehrt ist. Wir wünschen ihm noch viele Jahre fruchtbarer wissenschaftlicher Tätigkeit.

Am 27. Oktober 1982 hat Professor Liang im Seminar für Chemische Analyse der KFA einen Überblick über die Analytische Chemie in der Volksrepublik China sowie über seine eigenen Beiträge dazu gegeben. Der Unterzeichnete hat beide Beiträge aus dem englischen Manuskript übersetzt und für die nachstehende Veröffentlichung vorbereitet. Diese gibt einen ausgezeichneten Überblick über den bei uns im Westen weitgehend unbekannten Stand dieses Wissenschaftsgebietes in der Volksrepublik China. Darüber gibt es bisher meines Wissens nur zwei kurze und sehr lückenhafte Aufsätze in den USA (Literaturzitate 1 und 2). Der nachfolgende Beitrag dürfte daher die eingehendste und zuverlässigste Übersicht über die Analytische Chemie in der Volksrepublik China in der Westlichen Literatur sein.

Jülich, im November 1982

B. Sansoni

Liebe Kolleginnen und Kollegen,  
sehr verehrte Damen und Herren,

ich bedanke mich für die freundliche Einladung, Ihnen einen Überblick über die Analytische Chemie in der Volksrepublik China geben zu dürfen.

1. Zuerst möchte ich über das dortige Erziehungssystem sprechen. Gegenwärtig dauert der Unterricht in der Primär- und Sekundärstufe der Schulen jeweils 5 Jahre. Es ist jedoch geplant, wie vor dem Jahre 1966 wieder jeweils 6 Jahre, zusammen also 12 Jahre, Schulzeit einzuführen. Die Tertiär- oder Universitätsausbildung dauert im allgemeinen 4 Jahre. Im Jahre 1980 wurden an den verschiedenen Universitäten des Landes etwa zweihundertachtzigtausend Studenten aufgenommen. Das ist weniger als 10 % der Anzahl der Studenten, welche die Aufnahmeprüfung mitmachen. Es sollen in Zukunft jedoch zunehmend mehr Studenten von den Universitäten und Hochschulen aufgenommen werden.

2. Auf dem Gebiet der Analytischen Chemie wird der Kurs "Einführung in die Analytische Chemie" im zweiten Jahr abgehalten. Er umfaßt alles zusammen 432 Stunden, einschließlich 144 Stunden Vorlesungen; der Rest ist Laboratoriumsarbeit. Dieser Kurs beinhaltet sowohl die qualitative als auch die quantitative Analyse und elementare optische wie elektrochemische Methoden. Organische Analyse wird in einem gesonderten Kurs gelehrt.

Im vierten Jahr gibt es einen Kurs über instrumentelle Analyse, welcher Chromatographie, Polarographie (jeweils 30 Vorlesungs- und 60 Laboratoriumsstunden) sowie optische Methoden (40 Vorlesungs- und 80 Laboratoriumsstunden) umfaßt. Die sich nach dem amerikanischen Universitätssystem anschließenden Graduiertenschulen sind seit 1978 wieder eingerichtet worden. Es gibt Postgraduierte nicht nur an Universitäten, sondern auch in der

Chinesischen Akademie der Wissenschaften. Es dauert im allgemeinen 3 Jahre, um diesen Anforderungen zu genügen. Im deutschen Universitätssystem entspricht das etwa den Doktoranden.

Seit 1949 sind von den Universitäten keine akademischen Grade mehr an Universitätsabsolventen und Postgraduierte verliehen worden. Es wurde jedoch entschieden, ab 1981 akademische Grade wieder einzuführen, insbesondere den Bachelor-, Master- und Doktorgrad.

3. An den Universitäten gliedert sich das Chemiedepartment als Fakultät in Abteilungen für Anorganische, Organische, Analytische und Physikalische Chemie. An einigen Universitäten gibt es spezielle Abteilungen für Katalyse, Komplexverbindungen, Kolloidwissenschaften, Kernchemie und Isotope, Hochpolymere usw. In einer Abteilung für Analytische Chemie umfaßt der Lehrkörper zwischen 20 und 40 oder sogar noch mehr Mitglieder. Seit 1977 werden Studenten nur noch nach einer bestandenen Aufnahmeprüfung an die Universität aufgenommen, etwa 60 bis 120 Studenten jedes Jahr von einem Chemiedepartment. Die Anzahl der Postgraduierten beträgt etwa ein Zehntel bis ein Fünftel der Anzahl von Untergraduierten.

Wie man daraus ersieht, ist das chinesische Universitätssystem dem amerikanischen ähnlich.

Chemiedepartments gibt es außer an den Universitäten noch an den verschiedenen Hochschulen für Landwirtschaft, Ingenieurwissenschaften, Geologie, Bergbau und Metallurgie, Pädagogik, Erdölwissenschaften und -technologie, Textil und Weben usw.. Es ist bemerkenswert, daß an allen diesen Einrichtungen Analytische Chemie gelehrt wird.



4. Die Chinesische Akademie der Wissenschaften, die sogenannte Academia Sinica, ist eine Einrichtung, die hauptsächlich der Forschung dient. Sie enthält mehr als 100 Institute, die unterschiedlichen Teilgebieten der Naturwissenschaften und Technologie gewidmet sind. Institute der Sozialwissenschaften sind in der kürzlich gegründeten Akademie der Sozialwissenschaften zusammengefaßt. In der Academia Sinica gibt es mehr als zehn Institute für Chemie. Es sind dies die folgenden.

4.1 Das Institut für Chemie in Peking. Es wurde 1956 gegründet. Ich bin an ihm seit seiner Gründung tätig und habe dort mit meinen Mitarbeitern die Abteilung für Analytische Chemie aufgebaut und geleitet. Hier gibt es Laboratorien für Analytische, Organische, Physikalische und Hochpolymeren Chemie. In der Analytischen Abteilung gibt es wiederum Arbeitsgruppen für Chemische Analyse, Gaschromatographie, Hochdruck-Flüssigchromatographie, Herstellung und Eigenschaften von Füllmaterial für chromatographische Säulen, Fotoelektronenspektroskopie (ESCA), Gaschromatographie gekoppelt mit Massenspektrometrie, kernmagnetische Resonanz, Elektronenspinresonanz und Röntgenbeugung. Das wissenschaftliche und technische Personal in diesem Institut beträgt etwa 400 Mitarbeiter, davon 40 - 50 in der Abteilung für Analytische Chemie.

4.2 Das Institut für Angewandte Chemie. Es liegt in der Stadt Changchun in der Provinz Kirin und wurde im Jahre 1948 gegründet. Die Analytischen Gruppen in diesem Institut beschäftigen sich mit Spurenanalyse, Trennung und Bestimmung von Seltenen Erden, optischer Emissions- und anderer Spektroskopie. Neben den Analytischen Laboratorien gibt es auch solche für Anorganische, Physikalische und Polymerchemie.

4.3 Das Institut für Geochemie liegt in Kueiyang, Provinz Kueichow, und wurde im Jahre 1965 gegründet. Dieses Institut

ist mit vielen modernen Instrumenten ausgerüstet, wie z.B. Mössbauer- und Laser-Emissionsspektrometern, Elektronenmikroskopen, Massenspektrometern zur Isotopenbestimmung, Gaschromatographen gekoppelt mit Massenspektrometrie, Elektronenmikrosonde, Gammaskpektrometer zur Neutronenaktivierungsanalyse usw.. Hier werden auch Arbeiten über die Kernspurmethode und Thermolumineszenz ausgeführt.

4.4 Das im Jahre 1952 in Peking gegründete Institut für Chemische Metallurgie ist Untersuchungen über die Extraktion von Metallen aus ihren Erzen unter Gesichtspunkten der Chemieingenieurtechnik gewidmet. In diesem Institut gibt es ein Laboratorium für Analytische Chemie.

4.5 Das Institut für Metallurgie in Shanghai. Es wurde im Jahr 1930 gegründet. Außer Metallurgie wird hier auch über die Herstellung und Beurteilung von Halbleitern geforscht. Weitere Arbeitsgebiete sind die ICP-Plasma-Emissionsspektralanalyse, Spurenanalyse sowie Ionenselektive Elektroden.

4.6 Das Institut für Organische Chemie. Es wurde im Jahre 1950 in Shanghai gegründet und enthält ein Laboratorium für Organische Analysen, welches mit Gaschromatographie, Hochdruckflüssigchromatographie, IR- und UV- sowie Atomabsorptions-Spektrometern, NMR, ESCA usw. ausgerüstet ist.

4.7 Institut für Silikatforschung in Shanghai. Es wurde im Jahre 1960 gegründet und ist dem Studium neuer Materialien gewidmet. Auch hier gibt es ein Analytisches Laboratorium.

4.8 Es gibt zwei Institute für Chemische Physik. Eines liegt in Dalian (früher Dairen) und das andere in Lanzhou (früher Lanchow). Beide haben Analytische Laboratorien mit Gaschromatographie und Hochdruckflüssigchromatographie als Hauptarbeitsgebieten.

4.9 Das Institut für Halbleiter in Peking wurde 1957 gegründet. Sein Analytisches Laboratorium arbeitet über Spurenanalyse.

4.10 Das Institut für Umweltchemie, im Jahre 1977 gegründet, und das Institut für Fotochemie, ein Jahr später eröffnet, sind beide in Peking. Auch sie sind mit Analytischen Laboratorien ausgerüstet.

4.11 Die Forschungsinstitute der Ministerien sind ebenfalls mit zahlreichen Analytischen Laboratorien ausgestattet. Es handelt sich hierbei um die Institute für Geowissenschaften, Eisen und Stahl, Nichteisenmetalle, Erdölwissenschaften, Atomenergie, Chemieingenieurtechnik, Meteorologie und Materialprüfung usw..

Das letztere liegt in Shanghai, die anderen in Peking. Sie alle beschäftigen sich mit der Lösung von Problemen, die sich aus der Industrie, der Herstellung von Standardmaterialien und deren Analytik ableiten.

## 5. Universitäten

Von den zahlreichen Universitäten Chinas gehören die folgenden zu den wichtigen.

5.1 Die Universität Peking wurde im Jahre 1898 gegründet und hat 22 Departments auf den Gebieten der Geistes-, Natur- und Sozialwissenschaften. Gegenwärtig studieren hier etwa sechstausend Studenten.

5.2 Die Sun-Yat-Sen Universität in Canton hat eine ähnliche Größe wie die Universität Peking

5.3 Die Tsinghua Universität im Nordwestteil Pekings ist eine Technische Hochschule. Sie wurde 1911 gegründet und hat keine umfangreicheren Natur- oder Geisteswissenschaften.



5.4 Die Wuhan Universität wurde 1913 gegründet und liegt am Mittellauf des Yangtze Flusses.

5.5 Die Tungchi Universität in Shanghai war eine deutsche Universität in China. Damals gab es Fakultäten für Naturwissenschaften und Medizin. Seit kurzem haben die Ruhr-Universität in Bochum und die Technische Hochschule in Darmstadt Patenschaften übernommen.

5.6 Die Nanking Universität in Nanking, gegründet am Ende des letzten Jahrhunderts, ist eine Hochschule von ähnlicher Größe wie die Universität Peking.

5.7 Die Futan Universität, im Jahre 1905 gegründet, liegt in Shanghai und hat viertausend Studenten.

5.8 Die Northwest Universität in Si-an umfaßt etwa zweitausend Studierende.

5.9 Die Chekiang Universität in Hangchow ist ein Technologieinstitut mit dreitausend Studenten.

5.10 Die Peking Normal Universität (Peking Normal University) in Peking umfaßt über fünftausend Studenten.

Alle diese genannten Universitäten und Technischen Hochschulen haben entweder ein Chemie- oder Chemieingenieurtechnik-Department. Dort wird neben dem Unterricht auch Forschung durchgeführt.

6. Wenden wir uns nun chinesischen Analytiken und ihren Arbeitsgebieten zu.

6.1 Chen Yung-Chao, Professor für Analytische Chemie an der Sun Yat-Sen Universität in Canton, hat sich auf Komplexometrie und Maskierungsreaktionen spezialisiert. Er war ein enger Mitarbeiter von Dr. R. Pribil aus der Czechoslowakei, als dieser 1958 unser Land besucht hatte.

6.2 Chiu Chia-Kuei, Professor für Analytische Chemie an der Universität Nanking ist einer unserer prominentesten chemischen Analytiker. Er beschäftigt sich allgemein mit Chemischer Analyse, Ionenaustausch usw.

6.3 Chou Tsung-Hsiang, unser hoch angesehener und in Deutschland ausgebildeter Analytischer Chemiker ist Professor am Institut für Materialprüfung in Shanghai. Er interessiert sich vor allem für schnelle chemische Reaktionen zur Prozesskontrolle. Er promovierte vor dem Krieg in Berlin.

6.4 Hu Tze-Te, außerordentlicher Professor für Analytische Chemie an der Universität Lanchow, interessiert sich vor allem für Spektralphotometrie und ternäre Komplexe.

6.5 Liu Chang-Sung, außerordentlicher Professor für Analytische Chemie an der Shansi Universität zu Taiyuan, hat sich in der Chemischen Analyse besonders für Spektralphotometrie spezialisiert.

6.6 Shen Shih-Neng, Professor für Analytische Chemie an der Technischen Universität in Shanghai, arbeitet über die Ringofentechnik, Tüpfelreaktionen und verwandte Gebiete.

6.7 Frau Shih Hui-Ming, Professorin für Analytische Chemie an der Nankai Universität in Tientsin, interessiert sich für Spek-

tralphotometrie und ternäre Komplexe. Sie ist in dem Bericht von Professor Hirsch in der Analytical Chemistry (2) erwähnt.

6.8 Tseng Yun-Er, Professor für Analytische Chemie an der Wuhan Universität in der Stadt Wuhan (früher Wuchang und Hankow), beschäftigt sich mit Spektralphotometrie und der Bestimmung von Seltenen Erden.

6.9 Tung Wan-Tang, außerordentlicher Professor am Institut für Angewandte Chemie in Changchun, hat sich in der anorganischen Chemischen Analyse besonders für Spurenanalyse spezialisiert. Er ist in Japan ausgebildet worden.

6.10. Shen Han-Hsi und Yun-Hsiang, außerordentliche Professoren an der Universität Nankai bzw. Universität Peking, interessieren sich für die Anwendung organischer Reagenzien in der Anorganischen Analyse. Sie arbeiteten in den fünfziger Jahren unter Prof. Dr. J.R. Alimarin an der Lomonossow-Universität in Moskau.

6.11 Tzou Shih-Fu, außerordentlicher Professor an der Universität Shantung, Tsinan, interessiert sich besonders für Papierchromatographie.

6.12 Auf dem Gebiet der organisch-chemischen Analyse arbeitet Chow Tung-Hui (auch als David T.H. Chow bekannt). Er ist am Institut für Medizinische Materialien an der Akademie für Medizin in Peking tätig.

Shih Shu-Chien ist Professor für Analytische Chemie an der Universität der Inneren Mongolei in der Stadt Huhhot (früher Kweisui).

6.13 Auf dem Gebiet der Gaschromatographie und Hochdruck-Flüssigchromatographie arbeiten:

Frau Lu Wan-Chen, Professorin an der Akademie für Erdölwissenschaften in Peking,



Frau Sha Yi-Hsien, außerordentliche Professorin am Institut für Chemie in Peking und

Frau Yu Wei-Le, außerordentliche Professorin am Institut für Chemische Physik in Lanchow.

Diese drei Damen wurden in den USA ausgebildet und begannen in den fünfziger Jahren in China mit dem Arbeitsgebiet der Chromatographie.

Lu Pei-Chang, ist Professor am Institut der Chemischen Physik in Dalien (früher Port Arthur).

Frau Yu und Herr Lu haben schon vor einigen Jahren die Bundesrepublik Deutschland besucht. Im Jahre 1981 fand in Dalien eine Deutsch-Chinesische Chromatographietagung statt.

6.14 Auf dem Gebiet der Atomabsorptionsspektrometrie arbeiten Oberingenieur Kwauk Sheau-Wei am Institut für Geologie in der Stadt Si-an und Oberingenieur Wu Ting-Chao am Institut für Nichteisenmetalle in Peking

6.15 Über Elektrochemie arbeiten:

Kao Hung, Professor für Analytische Chemie an der Universität Nanking, der seinen Ph. D. unter Prof. H.A. Laitinen, Illinois in den USA erhielt.

Frau Kao Sheau-Shya, Professorin für Analytische Chemie an der Universität Peking.

Teng Chia-Chi, außerordentlicher Professor an der Fudan Universität in Shanghai.

Wang Er-Kang, außerordentlicher Professor am Institut für Angewandte Chemie in Changchun. Er arbeitete früher unter Prof. Masuro Shikata in Japan und später unter Prof. Dr. J. Heyrovsky in Prag.

6.16 Auf dem Gebiet der ionensensitiven Elektroden arbeiten Oberingenieur Wang Hou-Chi am Institut für Metallurgie in Shanghai und Professor Yu Ju-Ching an der Hunan Universität in Changsha. Yu studierte früh in Leningrad, USSR.

6.17 Prof. Huang Pen-Li arbeitet am Institut für Angewandte Chemie in Changchun vor allem über optische Emissionsspektroskopie.

6.18 Yang Tsan-Hsi, außerordentlicher Professor am Staatsinstitut für Analytische Chemie in Canton, beschäftigt sich mit der Ermittlung der Struktur von Sexuallockstoffen und Naturprodukten, die aus chinesischen Kräutern gewonnen werden. Er wendet dabei auch die Massenspektrometrie an.

7. Analytische Forschungsaktivitäten. Vom 10. bis 16.6.1980 fand die jeweils alle zwei Jahre abgehaltene Tagung der Fachgruppe Analytische Chemie der Chinesischen Chemischen Gesellschaft in Lin-tung statt. Dieser Ort liegt ca. 30 km von Si-an (früher Hsi-an-fu, in der Ming und Ch'in Dynastie). Er wurde früher Chang-an genannt und war die alte Hauptstadt von der frühen Han bis zur späten Tang-Periode, das heißt von 202 v. Chr. bis 904 n. Chr.. In den Außenbezirken von Lin-tung steht das Kaisergrab des ersten Kaisers von China, der von 246 bis 210 v. Chr. regiert hat. Ganz in der Nähe befindet sich eine Ausstellungshalle für die ausgegrabenen Keramikfiguren von Kriegern, Pferden und Kriegswagen aus der Umgebung des erwähnten Kaisergrabes. Eine andere Touristenattraktion ist eine heiße Quelle mit Namen Hua Ching Chih.

Während dieser Tagung fanden 9 Plenarvorträge statt, außerdem wurden 210 Originalreferate gehalten. Wegen der begrenzten Unterbringungsmöglichkeiten konnten nur etwa dreihundert Analytiker an der Tagung teilnehmen, das Interesse war weitaus größer.

Viele Gebiete wurden eingehend und mit Enthusiasmus diskutiert.

Die Themen der Plenarvorträge waren:

1. Fortschritte in der anorganischen qualitativen und semi-quantitativen Analyse von Shen Shih-Nien
2. Fortschritte der organischen Analyse von Chow Tung-Hui
3. Statistische Methoden für den Analytiker von Frau Chen Wei-Chieh, außerordentliche Professorin für Analytische Chemie an der Pädagogik-Universität Peking
4. Methoden zur Bestimmung der Seltenen Erden von Tseng Yun-Er
5. Industrieanalyse von Chou Tsung-Hsiang
6. Oscillographische Titrations von Kao Hung
7. Fortschritte der Spurenanalyse von Wang Hou-Chi, Oberingenieur am Institut für Metallurgie und Shanghai
8. Fortschritte der Atomabsorptionsspektralanalyse von Wu Ting-Chao
9. Fortschritte der optischen Emissionsspektralanalyse von Huang Pen-Li.

Die 210 Originalvorträge kann man den in Tabelle 1 aufgeführten Arbeitsgebieten zuordnen.

Danach sind die am meisten bevorzugten Methoden die Gaschromatographie, Spektralphotometrie, Atomabsorptionsspektrometrie, Polarographie, ionenselektive Elektroden. Das wichtige Gebiet der Standardreferenzmaterialien hat ebenfalls Beachtung gefunden. Neuere Methoden wie Elektronenspinresonanz, kernmagnetische Resonanz, Neutronenaktivierungsanalyse, ESCA, ICP-Plasma-Emissionsspektralanalyse und Injektionsmethoden waren ebenfalls in das Tagungsprogramm aufgenommen. Die altbewährten Methoden der Gravimetrie, Volumetrie, organischen Elementaranalyse und Tüpfelreaktionen werden nach wie vor betrieben. Ich habe den Eindruck, daß die Gebiete Trennung und Anreicherung in Zukunft mehr Beachtung finden sollten. Neuerdings kann man die Chromatographie, auch wenn sie inzwischen selbst ein Zweig der Analytischen Chemie geworden ist, auch als eine Trennmethode betrachten.



**Tabelle 1:** Forschungsgebiete der Analytischen Chemie in China, analysiert nach den Vorträgen auf der Zweijahrestagung der Fachgruppe Analytische Chemie der Chinesischen Chemischen Gesellschaft im Jahre 1980 in Lin-Tung.  
Die Zahlen bedeuten die Anzahl gehaltener Vorträge bzw. deren Prozentsatz unter der Gesamtzahl von 210 Vorträgen.

Arbeitsrichtung	Gesamt Zahl	%
Allgemeines (8) und Standardmaterialien (4)	12	5,7
Lösungsmittlextraktion (5) und Ionenaustausch (11)	16	7,6
Klassisch-chemische Methoden: Organische Reagenzien (8) Gravimetrie (3) Volumetrie (5) Organische Verbrennung (2) Ringofen (2) Tüpfelreaktionen (3) Enzymatische Reaktionen (2)	25	11,9
Chromatographie Gaschromatographie (25) Hochdruck-Flüssigchromatographie (6) Dünnschichtchromatographie (7) Papierchromatographie (3)	41	19,5
Optische Methoden Kolorimetrie, Spektralphotometrie (26) Fluoreszenz (6) IR-Spektrometrie (6) UV/VIS-Spektrometrie (1) Optische Emissionsspektrometrie (7) Atomabsorptionsspektrometrie (16) ICP-Plasmaemissionsspektrometrie (2) ESCA (3)	67	31,9
Elektrochemische Methoden Elektrophorese (2) Ionenselektive Elektroden (15) Polarographie (15) Oszillographische Titration (1) Coulometrie (3) Voltammetrie (5)	41	19,5
Verschiedene Methoden Elektronenspinresonanz (1) Kernmagnetische Resonanz (1) Neutronenaktivierungsanalyse (4) Thermometrie (1) Injektionsmethoden (1)	8	3,8

Nach einem anderen Gesichtspunkt behandeln von den 210 Originalarbeiten 130 (d.h. 62,4 %) Anorganische Analyse, nur 46 Vorträge (21,9 %) Organische Analyse und 33 Referate (15,7 %) allgemeine Methoden, Geräte usw.. Das bedeutet, daß fast 2/3 aller Arbeiten der Analyse von anorganischen Komponenten, nur wenig mehr als 1/5 organischen Komponenten und der Rest anderen Themen gewidmet war.

Woher stammten diese Vorträge? Tabelle 2 gibt die Antwort. Danach kamen 36,7 % von Instituten der Chinesischen Akademie der Wissenschaften, 31,4 % von Universitäten und Hochschulen, 21,4 % von Staatlichen Instituten, 10,5 % aus der Industrie und Geologischen Gruppen.

**Tabelle 2:** Herkunft der Vorträge

Institution	Beiträge	
	Anzahl	%
Academia Sinica	77	36,7
Universitäten, Hochschulen	66	31,4
Regierung und Staatsministerien der Provinzen	45	21,4
Industrie, Geologische Ämter	22	10,5

Wir könnten weit mehr und Besseres in der Chemischen Forschung leisten, wenn nicht die schweren Schäden durch die Politik während der Zeit von 1966 bis 1976 zu verkraften wären.

Bevor ich das Thema Forschung verlasse, möchte ich noch auf eine Arbeit mit dem Titel "The deuterium content in potassium dideuterium phosphate - a gravimetric method" hinweisen. An Stelle von Interferenz - oder anderen aufwendigeren instrumentellen Methoden verwendet der Autor, Frau Yu Shu-Chin von der Universität Shantung, einfach drei Wägungen. Von dem Gewicht des leeren Platintiegels und dem des Tiegels mit der Probe und dem des Tiegels mit dem geglühten Rückstand von Kaliummetaphosphat kann der Gehalt an D<sub>2</sub>O leicht ermittelt werden. Solche

Rückstandsanalysen stehen schon im "Lehrbuch der Mikroanalyse" von Friedrich Emich, dem berühmten Analytiker, aus dem Jahre 1932. Bei sorgfältiger Ausführung kann man zuverlässige Ergebnisse ohne teure Instrumente erhalten. Außerdem wird kein reines Deuteriumoxid zur Standardisierung benötigt. Es scheint mir, daß heutzutage die Anwendung instrumenteller Analysenmethoden manchmal etwas überschätzt wird, zumindestens in meinem Land. Sicherlich, instrumentelle Methoden haben ihre Verdienste, aber wie jede andere Methode, sind Vorteile immer mit Nachteilen verbunden. Ich habe eben dieses Beispiel erwähnt um zu zeigen, daß der Vorteil einfacher klassischer Methoden nicht unterschätzt oder vergessen werden sollte, und daß man nicht eine einzelne Methode als Allheilmittel für alle Arten von Krankheiten betrachten darf. Ähnliche Beispiele befinden sich auch in der Chemischen Literatur.

## 8. Chinesische Chemie-Zeitschriften

Jetzt möchte ich einige chinesische Zeitschriften und Veröffentlichungen erwähnen.

8.1 Acta Chimica Sinica, in den Chemical Abstracts als Hua Hsueh Hsueh Pao zitiert, wird seit Band 19 im Jahre 1952 von der Chinesischen Chemischen Gesellschaft in Peking herausgegeben. Diese Zeitschrift ist Nachfolger des Journal of Chinese Chemical Society, deren erster Band 1933 und deren 18. Band 1951 erschienen ist. Die Zeitschrift war von Juli 1966 nach der Herausgabe des Bandes 32, Heft 3, bis Dezember 1974 im Zuge der Kulturrevolution eingestellt worden. Hauptschriftleiter von Acta Chimica Sinica von 1954 bis 1965 war Prof. Shu-Chuan Liang, derzeitiger Herausgeber ist Prof. Wang Yu, Direktor des Institutes für Organische Chemie der Chinesischen Akademie der Wissenschaften in Shanghai. Derzeitig kommt die Zeitschrift monatlich mit etwa 100 Seiten pro Heft heraus. Die Beiträge sind in chinesisch geschrieben, haben jedoch englische Zusammen-



fassungen. In dieser Zeitschrift findet man Arbeiten aus der Analytischen Chemie neben solchen aus der Organischen, Anorganischen und Physikalischen Chemie.

8.2 Fenxi Huaxue, Chinese Journal for Analytical Chemistry. Band 1 erschien 1973 als vierteljährliche und ab Band 2 1974 als zweimonatliche und jetzt als monatliche Zeitschrift. Sie hat derzeit 96 Seiten pro Heft. Sie ist ebenfalls eine Veröffentlichung der Chinesischen Chemischen Gesellschaft. Sie enthält Originalarbeiten, Kurzmitteilungen und gelegentlich Übersichtsartikel.

8.3 Lihua qien-yen, Materials Testing with Physical and Chemical Methods. Diese Zeitschrift erschien im Jahre 1963, stellte ihr Erscheinen von 1969 bis 1970 ein und erschien wieder 1971. Seit 1972 wird diese Zeitschrift in zwei Teilen herausgegeben, Teil A Chemische Methoden und Teil B Physikalische Methoden. Beide Teile erscheinen zweimonatlich und enthalten 64 Seiten pro Heft. Diese Zeitschrift erfreut sich eines Leserkreises unter Analytikern aus verschiedensten Industrien und dem Bergbau.

8.4 Huaxue Shiji, Zeitschrift für Chemische Reagenzien. Diese Zeitschrift erscheint seit 1979 zweimonatlich und hat 64 Seiten pro Heft.

Lassen Sie mich jetzt einige weitere Zeitschriften erwähnen, welche den gegenwärtigen Stand der Naturwissenschaften in China und natürlich eingeschlossen den der Analytischen Chemie widerspiegeln.

8.5 Scientia Sinica erscheint sowohl in einer chinesischen als auch einer englischen Ausgabe. Dieses Jahr erscheint Band 27. Sie ist eine Monatszeitschrift und enthält über 10 Aufsätze pro Heft. In ihr sollen herausragende Arbeiten aus unserem Land dargestellt werden.

8.6 Kexue Tongbao, a Monthly Journal of Sciences. Erscheint ebenfalls in einer chinesischen sowie in einer englischen Ausgabe seit Januar 1980. Die chinesische Ausgabe erscheint halbmontlich, die englische monatlich. Jedes Heft der chinesischen Ausgabe enthält etwa 20 Aufsätze, Kurzmitteilungen und Zuschriften. Jedes Heft hat 48 Seiten.

8.7 Huaxue Tongbao, Zeitschrift für Chemieunterricht. Sie ist ebenfalls eine Veröffentlichung der Chinesischen Chemischen Gesellschaft und hat ihren gegenwärtigen Namen seit 1952. Sie erscheint seit Januar 1980 monatlich und enthält 64 Seiten pro Heft. Sie enthält ein Inhaltsverzeichnis in englischer Sprache. Diese Zeitschrift ist vor allem für Gymnasiallehrer und Studenten an Universitäten bestimmt.

8.8 Geochimica (Tichu Huaxue) ist eine vierteljährliche Zeitschrift mit etwa 100 Seiten pro Heft. Sie wurde im Herbst 1973 gegründet. Man kann in dieser Zeitschrift interessante Untersuchungen über den Jilin (früher Kirin) Meteoriten finden, dies ist ein Meteoritenfall vom 8.3.1976. Weiterhin werden darin neue Minerale, die in China gefunden wurden, veröffentlicht. Jede Arbeit enthält eine englischsprachige Zusammenfassung.

8.9 Huan-jing Kexue, Journal of Environmental Sciences, ist eine zweimonatliche Zeitschrift, die seit August 1976 erscheint. Sie enthält 80 Seiten pro Heft mit englischer Inhaltsangabe.

8.10 Gaofenzi Tongxun, Polymeren-Mitteilungen, wurde 1957 gegründet. Sie mußte ihr Erscheinen mit Band 8, Heft 2 im April 1966 einstellen und erschien wieder im Oktober 1978. Gegenwärtig ist sie eine Zweimonatszeitschrift mit 64 Seiten pro Band. Die Veröffentlichungen sind in chinesischer Sprache geschrieben und enthalten englische Zusammenfassungen.

8.11 Fenxi Zhongxin, Zeitschrift für zentrale Analytiklabo-  
ratorien. Diese Zeitschrift ist 1982 als Zweimonatszeitschrift  
erschienen. Ihr Schwerpunkt liegt auf instrumentellen Analysen,  
einschließlich Massenspektrometrie, Röntgenfluoreszenz, Rönt-  
gendiffraktometrie, Kernmagnetischer Resonanz, Neutronenak-  
tivierungsanalyse und anderen modernen Methoden.

8.12 Hier sollte man noch die neugegründete Zeitschrift für  
Radiochemie erwähnen.

Es ist geplant, eine Encyclopedia Sinica mit 80 Bänden heraus-  
zubringen. Astronomie wird der erste Band behandeln, der Band  
über Chemie ist in Vorbereitung. Dieses Vorhaben unterscheidet  
sich von anderen Enzyklopädien in der Art, daß die einzelnen  
Stichwörter unter verschiedene Fachdisziplinen gruppiert wer-  
den. Oder anders ausgedrückt, man kann sie auffassen als eine  
Sammlung von Enzyklopädien.

Es gibt Monographien, Handbücher und Praktikumsbücher für Ana-  
lytische Chemie. Aber ich kann sie hier nicht im einzelnen auf-  
führen.

## 9. Schnellanalysen zur Prozesskontrolle

Im folgenden sollen Anwendungen der Chemischen Analyse auf  
einzelne Fachgebiete kurz erwähnt werden.

Eine Schnellbestimmung von Kohlenstoff, Schwefel, Silizium,  
Phosphor und Mangan in Edelstählen kann in 20 bis 30 Sekunden  
erfolgen. Um diese Geschwindigkeit zu erreichen, werden die ge-  
zogenen Proben zunächst auf Halbmikro- oder Mikroproben redu-  
ziert und schnelle Bestimmungsmethoden ausgewählt. Es wurde ein

Schnellanalysator zur Bestimmung der drei Elemente Si, Mn, P in Eisen und Stahl entwickelt, welcher nur 60 Sekunden von der Auflösung der Probe bis zur fertigen Bestimmung erfordert. Dieser Autoanalyser ist mit Platin oder spektralreinen Graphitelektroden ausgerüstet, welche durch einen Gleichstrom anodisch aufgelöst werden. Die Probenlösung wird durch einen Verteiler in verschiedene Zellen gefüllt, die bereits Farbreagenzien enthalten und schließlich spektralphotometrisch der Elementgehalt bestimmt. Die Ergebnisse dieses Autoanalyzers stimmen gut mit denjenigen konventioneller Methoden überein:

**Tabelle 3:** Schnellbestimmung von P, Mn, Si mit einem Autoanalyser chinesischer Bauart

Element	Gehalt (%)	Fehler (%)
P	0,014 - 0,056	- 0,002 bis + 0,004
Mn	0,24 - 0,85	- 0,02 bis + 0,02
Si	0,11 - 0,50	- 0,01 bis + 0,03

Dieser Autoanalyser wird bereits in unseren Eisen- und Stahlwerken eingesetzt. Um ein weiteres Beispiel zu nennen, dauert die Bestimmung des Gehaltes der Summe der Seltenen Erden in Graphit und Schmiedeeisen sowie Edelstählen, in legierten Stählen sowie Kupferlegierungen 110, 180 bzw. 150 Sekunden.

10. Die Umweltforschung ist ein neues Arbeitsgebiet in China geworden, welches eine rasche Entwicklung in den letzten Jahren durchlaufen hat. Neben dem Institut für Umweltchemie der Chinesischen Akademie der Wissenschaften, welches ich bereits erwähnt habe, gibt es Institute und Behörden für Umweltwissenschaften bzw. Umweltschutz in den einzelnen Provinzen und Städten. Ihre Tätigkeit wird durch die Staatliche Organisation für Umweltschutz koordiniert. Messwagen und Messboote sind konstruiert worden, automatische Überwachung und Luftüberwachung (remote sensing) befinden sich in der Entwicklung. Die Vorschriften für die Kontrolle der Meeresverschmutzung, einschließ-

lich Probenahme und analytischer Bestimmungsmethoden wurde vor zwei Jahren eingerichtet. Kürzlich hat die Chinesische Akademie der Wissenschaften ein Komitee für Umweltwissenschaften ins Leben gerufen. Eines seiner Aufgaben ist die Herausgabe eines Bulletin for Environmental Science, welches im März 1982 begann und vierteljährlich erscheint. Diese Zeitschrift unterscheidet sich von anderen darin, daß es Arbeiten mehr grundsätzlichen und schöpferischen Charakters veröffentlichen wird.

# 11. Chemikalienproduktion

Nun möchte ich über einige Fakten aus der Produktion von chemischen Reagenzien im heutigen China informieren. Im Jahre 1979 wurden über 5000 Reagenzien hergestellt. Es können jedoch bis zu etwa 10 000 verschiedenartige Chemikalien im Lande produziert werden. Davon machen die analytischen Reagenzien, einschließlich der elektronischen Reagenzien (electronic grade) 40 % aus. Es existieren insgesamt 500 kleinere oder größere Hersteller. Die größten sieben Chemikalienproduzenten in China sind in Tabelle 4 aufgeführt.

**Tabelle 4:** Produktion chemischer Reagenzien in China:

a) Name	Ort/Provinz
1. Peking Chemical Reagents Works	Peking
2. Shanghai Chemical Reagents Works	Shanghai
3. Tientsin Chemical Reagents Works	Tientsin
4. Chengtu Chemical Reagents Works	Szechwan
5. Si-an Chemical Reagents Works	Shensi
6. Canton Chemical Reagents Works	Kwangtung
7. Shenyang Chemical Reagents Works	Liaoning

b) Name	Anzahl Beschäftigte		Gesamtproduktion	
	Gesamt	Techniker	10 <sup>6</sup> Yuan (renminbi)	10 <sup>3</sup> Tonnen (metrisch)
1. Peking	3.500	300	50	4
2. Shanghai	3.000	250	70	2
3. Tientsin	1.500	150	30	3
4. Chengtu	700	70	10	1,5
5. Si-an	700	70	10	1,5
6. Canton	600	50	—	—
7. Shenyang	300	10	—	—
Summe	10.300	900	170	12

Der jährliche Export an chemischen Reagenzien hat einen Wert von gegenwärtig etwa 10 Millionen Yuans (chinesische Dollar). Diese Exportgüter werden hauptsächlich in den Peking Chemical Works hergestellt.

## 12. Produktion von Analysengeräten

Im allgemeinen ist die Herstellung von Analysengeräten noch im Anfangs- oder Nachahmungsstadium. Einfache Instrumente wie pH-Meter, Spektralphotometer für das sichtbare Gebiet und optische Emissionsspektrometer werden in großen Stückzahlen hergestellt. Kompliziertere Geräte sind jedoch schwieriger herzustellen und zu warten. Die Hauptursache für den Rückstand auf diesem Gebiet ist das Fehlen fortgeschrittener Technologien und/oder das Fehlen von Materialien mit besonderen Spezifikationen.

## 13. Chinesische Chemische Gesellschaft

Die Chinesische Chemische Gesellschaft wurde im Jahre 1932 in Nanking gegründet, im Zuge der politischen Wirren des Jahres 1966 geschlossen und im Jahre 1977 erneut gegründet. Sie besteht aus 6 Abteilungen, einer Analytischen, Anorganischen, Kernchemischen, Organischen, Physikalischen und Hochpolymeren Abteilung. Hinzu kommen zwei Komitees, eines für Chemische Ausbildung und das andere für eine allgemein verständliche Darstellung der Chemie. Es werden Jahrestagungen sowie Symposien über unterschiedliche Spezialgebiete von der Gesellschaft organisiert. Der gegenwärtige Präsident der Gesellschaft ist Prof. Yang Shih-Hsien von der Nankai Universität in Tientsin, ein angesehener Organischer Chemiker, der sich mit Synthesen von Schädlingsbekämpfungsmitteln beschäftigt.



In diesem Jahre (1982) gab es eine große Festtagung in Nanking anläßlich des 50-jährigen Bestehens der Chinesischen Chemischen Gesellschaft. In der englischsprachigen Literatur gibt es zwei Darstellungen der Chemie in der Volksrepublik China: Einen Artikel von R.F. Hirsch in der Analytical Chemistry 1980 (Band 52, Seite 1375 A) (2) sowie ein von J. Baldeschwieler herausgegebenes Buch in der Veröffentlichungsreihe der American Chemical Society (1). Letzteres behandelt Chemie und Chemische Technologie. Darin ist weitere, allerdings teilweise lückenhafte und willkürlich ausgewählte Detailinformation zu finden. Kürzlich erschien auch eine Editorial Note von Morrison in der Zeitschrift Analytical Chemistry.

Zum Schluß möchte ich noch darauf hinweisen, daß die Ihnen gegebene Darstellung der Analytischen Chemie in China meine persönliche Meinung hierüber darstellt.

#### 14. Literatur über Analytische Chemie in China

- (1) J. Baldeschwieler (Edit.), Chemistry and Chemical Engineering in the People's Republic of China, American Chemical Society, Washington, D.C.,
- (2) R.F. Hirsch, A Visit with Analytical Chemists in the People's Republic of China, Anal. Chem., 52 (1980) 1374 A - 1382 A.
- (3) G.H. Morrison, A Visit to the People's Republic of China, Anal. Chem. 54 (1982) 353

Teil B: "Untersuchungen über die Anwendung Organischer Reagenzien in der Chemischen Analyse"

Oberblick über die Arbeiten von Shu-Chuan Liang

Es gibt bereits eine umfangreichere Literatur über die Anwendung organischer Reagenzien in der Analytischen Chemie. Das letzte Werk darüber ist vielleicht das Handbuch von Holzbrecher, Divis, Kral, Sucha und Vlacil über "Organische Reagenzien der Anorganischen Analyse" aus dem Jahre 1976 (1). Yoe (2) hat 1942 eine Zusammenstellung gegeben und gezeigt, wie organische Reagenzien auf mehr als zwanzig Weisen angewendet werden können. Im engeren Sinne bezeichnet man organische Fällungsmittel in der Gravimetrie, organische Komplexbildner in der Titrimetrie und organische Farbreagenzien als organische Reagenzien. Natürlich kann man auch organische Extraktionsmittel, Indikatoren für die Titrimetrie, Maskierungsmittel und Sprühreagenzien in der Papierchromatographie im weiteren Sinne als organische Reagenzien bezeichnen.

Im folgenden Bericht möchte ich über meine in den Jahren 1939 bis 1981 in China in verschiedenen Instituten ausgeführten Untersuchungen über die Anwendung von organischen Reagenzien berichten. Dabei werden nach einer

- 1) allgemeinen Einführung
- die Anwendungen bei der
- 2) Extraktion mit organischen Lösungsmitteln, in der
- 3) Gravimetrie,
- 4) Titrimetrie,
- 5) Kolorimetrie und Spektralphotometrie

behandelt.

## 1. Allgemeines

### 1.1 Empfindlichkeit

Diphenylcarbazon,  $\text{CO}(\text{NHNHC}_6\text{H}_5)_2$ , verwendet man zum Nachweis von Chrom(VI). Es gibt auch Farbreaktionen mit Molybdän(VI) und Wolfram(VI). In verdünnter Salzsäurelösung sind noch 1 Teil Molybdän(VI) in  $3 \times 10^5$  Teilen Lösung, also etwa 30 ppm, nachweisbar (Lecocq 1903); in Essigsäurelösung  $0,5:10^5$  oder 0,5 ppm (Schmitz-Dumont 1948); in Neutrallösung nach unseren Ergebnissen (3) (1954)  $0,2:10^7$  oder 20 ppb. Wolfram(VI) reagiert in 0,2 N Schwefelsäure nach Hecht (1954) nicht mit dem Reagenz.

In Neutrallösungen sind jedoch noch 0,5 ppm Wolfram(VI) in Lösung nachweisbar, was etwa der gleichen Nachweisgrenze wie für Molybdän(VI) entspricht (3).

In der Tüpfelanalyse und Papierchromatographie haben wir die Nachweisgrenzen von vierzehn Sprühreagenzien für Scandium auf chromatographischem Papier Whatman No. 1 untersucht (4). Es ergaben sich als Nachweisgrenze für Scandium 1 Nanogramm für Alizarin, Chinalizarin oder Xylenol Orange; 20 ng für Morin; 100 ng für Arsenazo I, II und III, Carminrot, 8-Hydroxychinolin (Oxin); Quercetin, Sulfonazo oder Thorin; 200 ng für 1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol (PAN); und 400 ng für Murexid. Es wurde gefunden, daß 6-Phenylsalicylsäure (2-Hydroxy-6-phenylbenzoesäure) als analytisches Reagenz für Eisen(III) verwendet werden kann. Die Farbreaktion kann noch ein Teil Eisen(III) in  $4 \times 10^6$  Teilen Lösung oder 4 ppm Fe(III) nachweisen (5). Diese Reaktion kann auch zum Nachweis von Fluoridionen angewendet werden, aber seit der Entdeckung der Anfärbung von Fluorid durch das Alizarinkomplexan von Belcher im Jahre 1959 sind Nachweise und Bestimmungen von Fluorid durch Entfärbungsreaktionen nicht mehr so wichtig.

## 1.2 Thermoanalyse

Die thermische Stabilität einer Verbindung kann man mit Hilfe der Thermogravimetrie studieren. Zum Beispiel kann man Lanthanoxalat bei 520° bis 650°C in das basische Carbonat  $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{CO}_2$  überführen und letzteres als Wägungsform verwenden, da es nicht hygroskopisch ist und nur eine niedrige Temperatur von 520° bis 650°C gegenüber 770°C für das Oxyd erfordert (6). Außerdem haben wir thermische Untersuchungen mit der Thermogravimetrie an verschiedenen Verbindungen, wie 4-Amino-4-chlorbiphenyl-wolframat (7), m-Nitrobenzoesäure-cer(IV) (8) und -scandium (9), Chinaldinsäurescandium (10), Phenyllessigsäurescandium (11), Tetrachlorphthalsäurescandium und -thorium (12), basischem Alpha-Methoxyphenyllessigsäurezirconium (13) u.a. ausgeführt.

## 1.3 Maskierung und Störungen

Bei der gravimetrischen Bestimmung von Sulfat als Bariumsulfat stört Chrom(III) infolge Mitfällung. Durch Essigsäure- (14) oder Tanninzusatz (15) vor der Bariumsulfatfällung kann man die Chromstörung beseitigen, wahrscheinlich durch Bildung von stabilen Chromkomplexen.

Die Störung von Molybdän(VI) bei der obigen Sulfatbestimmung beruht auf einer Okklusion. Durch Zusatz von Weinsäure und besonders von Zitronensäure kann man jedoch die Störung durch Molybdän(VI) größtenteils vermeiden (16).

Dimethylglyoxim,  $\text{CH}_3\text{-}\overset{\text{I}}{\underset{\text{CH}_3\text{-}\text{C}:\text{NOH}}{\text{C}:\text{NOH}}}$ , ist ein bekanntes und wirksames

Fällungsmittel für Nickel. Neben viel Kupfer fällt aber Nickel nur unvollständig oder gar nicht aus. Die Erklärung dafür ist, daß Kupfer(II) und das Reagenz eine lösliche und stabilere Verbindung bilden. Um hier Nickel vollständig auszufällen, muß man

eine größere Menge von Dimethylglyoxim (mehr als Kupfer und Nickel zusammen erfordern) zusetzen (17), oder zuerst Kupfer abtrennen.

#### 1.4 Zusammensetzung einiger analytisch wichtiger Verbindungen

Es wurde versucht, die Zusammensetzung von Benzidinwolframat (Benzidin:  $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$  (p,p)), das bei verschiedenen pH-Werten quantitativ gefällt wurde, zu ermitteln. Es zeigte sich, daß der Niederschlag keine einheitliche Zusammensetzung besitzt, da Wolframat in Lösung als Meta-, Ortho-, Para-Form oder als ein Gemisch davon vorliegen kann (18).

Mandelsäure,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOHCooH}$ , ist ein spezifisches Reagenz für Zirkon (Kumins 1974). Aus stark saurer Lösung ( $\geq 5\text{N}$ ), fällt Zirkontetramandelat aus, welches nach Trocknung bei  $110^\circ\text{C}$  als Wägemform dient. Aus schwach sauren Lösungen erhält man basisches Zirkonmandelat, welches man anschließend zum Zirkoniumdioxid verglühen soll. Kumins hat vermutet, daß Zirkontetramandelat ein normales Salz sei, während Feigl (1949) es als Komplexsalz mit der Koordinationszahl acht oder sechs angesehen hat. Wir versuchten diese Meinungsverschiedenheit durch Methylierung der Hydroxylgruppe der Mandelsäure aufzuklären. Wir erhielten dadurch Alpha-Methoxyphenylessigsäure. Obwohl die methylierte Säure auch Fällungen mit Zirkon bildet, so ist sie doch ein schlechteres Fällungsreagenz als die unmethylierte Mandelsäure. Die methylierte Säure fällt nur basisches Zirkonsalz aus schwach saurer Lösung bei pH 0,8 bis 1,4. In stärker saurer Lösung bei  $\text{pH} \leq 0,8$  fällt Zirkon nicht mehr quantitativ oder gar nicht (13). Es scheint, daß die Wasserstoffbrücke wichtig und die Feigl'sche Meinung zu bevorzugen ist.

Die Stabilität verschiedener Komplexe in Lösungen wurde nach der spektralphotometrischen Methode von Job und von anderen untersucht, vor allem die Systeme:

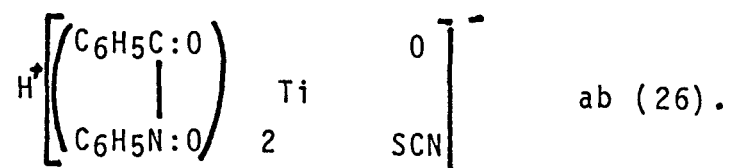
- a) Pyrocatechol (1,2-Dioxybenzol) - Eisen(III) (19,20),
- b) 3,4-Dihydroxybenzoesäure - Eisen(III) (21) und
- c) Oxin(8-Hydroxychinolin) - Eisen(III) (22).

## 2. Extraktion mit organischen Lösungsmitteln

Cer(IV) läßt sich mittels Essigsäurebutylester aus 7-10 N salzsaurer Lösung extrahieren (23). Der Butylester ist für diesen Zweck besser geeignet als Essigsäureäthylester, da ersterer in Wasser weniger löslich als der Äthylester ist.

Es wurden die günstigsten pH-Bereiche für die Extraktion von Scandiumcupferronat (24) und Oxinat (8-Chinolinolat) (25) mit sieben bis acht organischen Lösungsmitteln untersucht. Cupferron ist das Ammoniumsalz des Phenylnitrosohydroxyamin,  $C_6H_5 \cdot N(NO) \cdot ONH_4$ .

Einige Arbeiten wurden mit N-Benzoyl-N-phenylhydroxylamin,  $C_6H_5CO(C_6H_5)NOH$  (BPHA) oder N-Phenylbenzoesäurehydroxamsäure als Reagenz ausgeführt. Zusatz von Rhodanid-Ionen verbessert die vollständige Extraktion des Ti-BPHA-Komplexes. Zugleich vertieft sich die Farbe der organischen Phase, sodaß sogar Mikrogramm-Mengen des Titans bestimmt werden konnten. Das Verhältnis von Ti: BPHA:  $SCN^-$  in dem Komplex soll 1:2:1 sein. Daher leitet sich als wahrscheinlichste Formel



Zirkon läßt sich auch mit BPHA in  $CHCl_3$  extrahieren und dann mit Xylenol Orange im Auszug der organischen Phase bestimmen (27).



Wie Titan kann man auch das Niob mit BPHA in  $\text{CHCl}_3$  extrahieren und nach Zusatz von Ammoniumrhodanid photometrisch bestimmen. Der gelbe Komplex enthält Niob, BPHA und  $\text{SCN}^-$  im Verhältnis 1:2:1, daher leitet sich die wahrscheinliche Formel,  $\text{NbO}(\text{SCN})_2(\text{BPHA})_2$ , ab. Seine molare Extinktion E, ist 46 500, 30 700 und 18 000 bei den Wellenlängen 360, 380 und 420 nm (28). Mikrogramm-Mengen von Wolfram lassen sich aus 1 bis 8 N salzsaurer oder aus 14 bis 22 N schwefelsaurer Lösung mit BPHA/ $\text{CHCl}_3$  extrahieren. Dadurch kann man Wolfram von Uran, Eisen und Aluminium trennen, aber nicht von Molybdän(VI) und Vanadium(V). Das Wolfram läßt sich in organischen Phasen zum Beispiel mit Dithiol (3,4-Toluoldithiol) bestimmen (29). Mit derartigen Methoden lassen sich bereits Spuren von Wolfram, Molybdän und Vanadium aus Uranyl nitrat extrahieren (30).

Man kann auch Scandium und Thorium mittels Extraktion trennen und nachher Mikrobestimmungen von den beiden Elementen spektral-photometrisch ausführen. Mit 5,7-Dichlor-8-chinolinol in Chloroform, extrahiert man Thorium aus wässriger Lösung bei pH 3,2 bis 3,4. Dann fügt man Xylenol Orange zu der organischen Phase hinzu, und mißt bei 540 nm. Man stellt dann die wässrige Phase mittels Urotropin auf pH 5,0 bis 5,5 ein, extrahiert und bestimmt das Scandium wie bei Thorium angegeben, mißt aber diesmal bei 530 nm (31).

Der Einfluß von Wolfram(VI) auf die Extraktion von Molybdän(VI) aus salzsaurer Lösung wurde näher untersucht (32).

### 3. Gravimetrie

Das gebräuchlichste Fällungsmittel für Wolfram(VI) ist Cinchonin, welches ein Alkaloid und ein Naturprodukt ist. Es wurde in unserem Laboratorium gefunden, daß andere Alkaloide wie Brucin, Chinin, Codein und Strychnin ebenso gut wie Cinchonin zum sel-

ben Zweck verwendet werden können (33). Benzidin (4,4'-Diaminobiphenyl) war lange bekannt als ein Fällungsmittel für Sulfationen. Aber kann man damit nicht auch Wolfram(VI) fällen?. Es ist tatsächlich so. Dafür wurden optimierte pH-Bereiche für die quantitative Fällung von Wolfram gefunden mit Benzidin, o-Tolidin (4,4'-Diamino-3,3'-dimethoxybiphenyl), o-Dianisidin (4,4'-Diamino-3,3'-dimethoxybiphenyl), Vanillyliden- (4-Hydroxy-3-methoxyphenyl)methylen- und 3,3'-Diaminobenzidin (3,3', 4,4'-Tetraaminobiphenyl) (34). Allerdings vermag jedoch Benzidin Molybdän(VI) nicht quantitativ auszufällen, weil Benzidinmolybdat viel stärker löslich ist als das entsprechende Wolframat.

In einer späteren Arbeit wurde 4-Amino-4'-chlorbiphenyl als Fällungsmittel für Wolfram(VI) verwendet. Obwohl Benzidin und mehrere seiner Derivate krebserregend sind, ist dies bei 4-Amino-4'-chlorbiphenyl wahrscheinlich nicht der Fall (7).

Auch 1,8-Diaminoanphtalin (Naphthalin-1,8-diamin) kann man als Fällungsmittel für Wolframat verwenden (35). Nach Roth und Daunderer (36) ist dieses Amin zwar giftig, aber nicht wie Benzidin krebserregend.

Sogar Azofarbstoffe, wie Chrysoidin R (Coulour Index Nr. 11 280) und Bismarckbraun (C.I. Nr. 21 010) kann man zur Fällung von Wolfram verwenden, ebenfalls p-Aminoazobenzol ( $C_6H_5.N:N . C_6H_4NH_2$  (p-)) (37).

Das Reagenz m-Nitrobenzoesäure ist schon lange als Thoriumfällungsmittel von A.C. Neish (1904), sowie A. Kolb und H. Ahrle (1905) verwendet worden. Es dient auch zur Trennung des Cer von anderen Lanthaniden sowie zur Cer-Bestimmung. Da der günstigste pH-Bereich zwischen 2,5 und 5,0 liegt, lassen sich Cer(IV) und Scandium(III) damit nicht trennen. Daher muß zuerst das Cer(IV) entfernt werden (8).

Mit m-Nitrobenzoesäure (9), Chinaldinsäure und Tetrachlorphthalsäure (12) kann man unter Einhaltung des pH-Wertes der Lösung Scandium von Thorium abtrennen. In jedem Falle fällt Thorium aus stärker saurer Lösung als Scandium (Tabelle I).

Tabelle I: Günstige pH-Bereiche für die vollständige Fällung von Thorium und Scandium

Reagenz	Thorium	Scandium	Literatur
m-Nitrobenzoesäure	1,7	2,8-3,0	9
Chinaldinsäure	2,7-4,3	4,8-7,0	10
Tetrachlorphthalsäure	1,0-1,1	2,4-4,4	12

Auch Phenyllessigsäure ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COOH}$ ) (11) und Benzilsäure ( $\text{C}_6\text{H}_5$ )<sub>2</sub>C(OH)COOH (38) können als Fällungsmittel für Scandium dienen.

#### 4. Titrimetrie

Wir haben eine komplexometrische Mikrobestimmung von Scandium und anschließend der Seltenen Erden zusammen ausgearbeitet. Dabei werden 1 bis 400  $\mu\text{g}$  Scandium und 100 bis 2000  $\mu\text{g}$  Lanthanide bei pH 1,8-2,2 bzw. 5,0-5,5 in einem 30-ml Porzellantiegel titriert. Als Indikatoren haben wir Alizarinrot S/Methylenblau, Eriochromblau Schwarz, Eriochromschwarz T, Methylthymolblau, Murexid und Xylenol Orange erprobt und letzteres als den besten Indikator gefunden (39).

## 5. Kolorimetrie und Spektralphotometrie

### 5.1 Fluoridbestimmung

Eisen(III) reagiert einerseits mit Phenolen und manchen anderen, Hydroxylgruppen enthaltenden, Reagenzien unter Bildung von farbigen Verbindungen und andererseits mit Fluorid-Ionen unter Bildung des farblosen Komplexes  $[\text{FeF}_6]^{3-}$ . Wir haben als färbende Komplexbildner folgende Systeme untersucht:

- a) Pyrocatechol (1,2-Dioxybenzol) und Eisen(III) (19, 20);
- b) Resacetophenon (2,4-Dioxyacetophenon) und Eisen(III) (40);
- c) 7-Jod-8-oxychinolin-5-sulfonsäure (Yatren) und Eisen(III) (41).

Eisen(III) gibt mit Fluoridion stabilere Komplexe als mit diesen Phenolen oder Oxinderivaten. Daher nimmt die Farbe der genannten Systeme ab, wenn man Fluorid-Ionen hinzugibt. Das System c) ist als Fluoridreagenz geeignet, sein Anwendungsbe- reich liegt zwischen 0,05 und 24 mg Eisen in 100 ml Lösung. System b) ist noch empfindlicher als System c), aber nur in dem engen Konzentrationsbereich von 0,02 bis 1,0 mg  $\text{F}^-$  in 100 ml Lösung anwendbar.

Noch empfindlicher ist das System Xylenol Orange und Scandium, welches 6 bis 150  $\mu\text{g}$   $\text{F}^-$  in 100 ml Lösung zu bestimmen erlaubt (42).

Arbeitsvorschrift (42): Man gibt zu 10 ml Probenlösung, die höchstens 50  $\mu\text{g}$  Fluorid enthält, 0,5 ml Scandiumreagenzlösung. Dazu fügt man 2 ml Pufferlösung vom pH 2,5 bis 3,5 und mißt die Extinktion bei 560 nm in einer 1 cm-Küvette. Das Scandiumreagenz ist eine Mischung von 100 ml 0,1 % Scandiumoxyd in 5 % Salpetersäure und 25 ml 0,001 M Xylenol Orange.

5.2 Citrinin ist ein Antibiotikum, welches mit Eisen(III) eine tiefe Blaufärbung ergibt. Darum kann es als kolorimetrisches Reagenz für Eisen(III) angewendet werden (43).

Titangelb ist ein Farbstoff, der bereits zur Magnesiumbestimmung verwendet worden ist. Die Methode wurde verfeinert und die vorhandene Barium-Störung beseitigt (44).

5.3 Mit Oxin (8-Chinolinol)-Eisen(III) kann man Magnesium spektrophotometrisch bestimmen. Das Verfahren beruht auf einer Entfärbungsreaktion. Das Eisen(III)-Oxin-System ist dunkelgrün gefärbt. Wenn man Magnesium dazu gibt, wird ein dem Magnesium entsprechender Anteil des Oxins dem Eisen-Oxin-System entzogen. Diese Reaktion wurde benutzt, um Spuren von Magnesium in einigen reinen Chemikalien zu bestimmen (45).

5.4 4-(2-Pyridylazo)-resorcinol (PAR) ist ein nützliches Farbreagenz, welches eine der empfindlichsten spektralphotometrischen Bestimmungen des Gemisches der Seltenen Erden ermöglicht (46).

Soweit eine Zusammenfassung meiner in China ausgeführten Untersuchungen über die Anwendung organischer Reagenzien in der chemischen Analyse von Metallkationen und Anionen. Verständlicherweise erlaubt es die Zeit nicht, dabei auf weitere interessante Einzelheiten einzugehen.

Ich danke Ihnen herzlich für Ihre Aufmerksamkeit und Geduld.

6. Dank. Ich möchte Herrn Prof.Dr. B. Sansoni herzlich danken für seine Anregung, diese beiden Vorträge niederzuschreiben und die Übersetzung ins Deutsche, außerdem Frau A. Schorn für die Textverarbeitung.

Der Alexander-von-Humboldt-Stiftung e.V. in Bonn danke ich vielfach für die Bereitstellung eines dreimonatigen Reisestipendiums.

## 7. Literatur

1. Z. Holzbrecher, L. Divis, M. Kral, L. Sucha, F. Vlacil:  
Handbook of Organic Reagents in Inorganic Analysis, Ellis  
Horwood Ltd., Chichester, 1976; 734 S.
2. J.H. Yoe: Recent Advances in Analytical Chemistry, Ed. R.E.  
Burk and O. Grummitt, Interscience, New York, 1942. Kapitel  
2.
3. Shu-Chuan Liang, Acta Chim. Sinica 20, 144 (1954).
4. S.W. Pang, C.C. Lei and S.C. Liang. *ibid.* 30, 160 (1964).
5. Ming-Sheng Li and S.C. Liang, Sci. Record, N. S. 3, 79  
(1959)
6. I. Li and S.C. Liang, *ibid.* N. S. 2, 197 (1958).
7. S.C. Liang and Shun-Jung Wang, Acta Chim. Sinica 24, 117  
(1958); Scientia Sinica 8, 990 (1959).
8. S.C. Liang and H.S. Mai, Sci Record, N. S. 3, 301 (1959)
9. S.C. Liang and Shui-Chieh Hung, Acta Chim. Sinica 28, 12  
(1962)
10. S.C. Liang and Shui-Chieh Hung, *ibid.* 28, 100 (1962)
11. Chang-Shan Lin, S.J. Wang and S.C. Liang, Kexue Tongbao 17,  
81 (1966); Acta Chim. Sinica, Supplement 105 (1981)
12. S.C. Liang and S.C. Hung, Acta Chim. Sinica 28, 139 (1962).
13. S.C. Liang and S.J. Wang, *ibid.* 31, 174 (1965).



14. Y. Wu, Pen-Jen Shih und S.C. Liang, J. Chin. Chem. Soc. 14, 21 (1946).
15. Yun Wu, Tzu-Cheng Chang and S.C. Liang, *ibid.* 14, 9 (1946).
16. K.N. Chang and S.C. Liang, Sci. Record 2, 360 (1947/49).
17. S.C. Liang and K.N. Chang, Sci. & Techn. in China 2, 32 (1949); C.A. 43, 8955g.
18. S.C. Liang and K.N. Chang, J. Chin. Chem. Soc. 18, 31 (1951).
19. Yung-Chao Chen and S.C. Liang, Acta Chim. Sinica 24, 79 (1958).
20. S.C. Liang, *ibid.* 24, 451 (1958).
21. K.H. Hsieh and S.C. Liang, Acta Chim. Sinica, Supplement 270 (1981).
22. Y.S. Yang, C.J. Li and S.C. Liang, Acta Chim. Sinica 39, 471 (1981).
23. S.C. Liang and Ta-Fa Yeh, Kexue Tongbao (3) 87 (1958).
24. S.C. Hung, H.C. Teng and S.C. Liang, Acta Chim. Sinica 30, 39 (1964).
25. C.C. Li and S.C. Liang Sci. Record, N. S. 3, 428 (1959).
26. C.M. Nee and S.C. Liang, Acta Chim. Sinica 29, 403 (1963).
27. C.M. Nee, C.F. Chu and S.C. Liang, Acta Chim. Sinica 30, 290 (1964); Sci Sinica 14, 992 (1965).

28. C.M. Nee, and S.C. Liang, *Acta Chim. Sinica* 30, 540 (1964).
29. C.M. Nee, C.F. Chu and S.C. Liang, *ibid.* 29, 249 (1963).
30. H.C. Ma, C.M. Nee and S.C. Liang, *Yuen-Tzu-Neng Kexue Jishu* (7) 553 (1963).
31. C.M. Nee and S.C. Liang, *Acta Chim. Sinica* 30, 296 (1964); *Sci. Sinica* 12, 1238 (1963).
32. Y.S. Yang, P.K. Fan and S.C. Liang, *Sci. Record*, N. S. 2, 343 (1958).
33. S.C. Liang and K.N. Chang, *Sci. Record (Academia Sinica)* 2, 295 (1949).
34. S.C. Liang and K.N. Chang, *ibid* 5, 145 (1952).
35. S.J. Wang, H.P. Han and S.C. Liang, *Kexue Tongbao* 17, 83 (1966); *Acta Chim. Sinica*, Supplement 109 (1981).
36. L. Roth and M. Daunderer, *Giftliste*, 2 Bände, Ecomed, bis 12. Ergänzungslieferung, März 1982 gesucht.
37. S.C. Liang and K.N. Chang, *J. Chin. Chem. Soc.* 18, 25 (1951).
38. S.C. Liang and Chih Wang, in Vorbereitung.
39. S.C. Hung and S.C. Liang, *Acta Chim. Sinica* 30, 43 (1964); *Scientia Sinica* 13, 1619 (1964).
40. K.H. Hsieh and S.C. Liang, *Acta Chim. Sinica* 23, 377 (1957); *Scientia Sinica* 6, 1039 (1957).

41. C.Y. Ch'eng and S.C. Liang, *Acta Chim. Sinica* 22, 259 (1956); *Scientia Sinica* 6, 259 (1957).
42. S.C. Hung, H.C. Teng and S.C. Liang, *Acta Chim. Sinica* 30, 452 (1964).
43. S.C. Liang, *Sci Record* 2, 373 (1947/49); *Sci & Techn. in China* 2, 72 (1949).
44. T.H. Shen, P.H. Tam and S.C. Liang, *Acta Chim. Sinica* 19, 89 (1952/53).
45. Y.S. Yang, C.J. Li and S.C. Liang, *Huaxue Shiji* (Chin. J. Chem Reagents) 171 (1980).
46. S.J. Wang, S.F. Mou and S.C. Liang, *Sci. Sinica* 13, 522 (1964).